

## Über die Thermolyse von 3,3-Bis(trifluormethyl)- $\Delta^4$ -1,4,2 $\lambda^5$ -oxazaphospholinen in Gegenwart von Enoläthern und 1-Diäthylamino-1-propin<sup>1)</sup>

Klaus Burger\*, Wolf-Dieter Roth, Kurt Einhellig und Leo Hatzelmann

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,  
D-8000 München 2, Arcisstraße 21

Eingegangen am 11. Februar 1975

2,2,2-Trimethoxy-3,3-bis(trifluormethyl)- $\Delta^4$ -1,4,2 $\lambda^5$ -oxazaphospholine **1** liefern bei der Thermolyse in Gegenwart von Phenylvinyläther über eine Nitril-ylid-Zwischenstufe zwei [3 + 2]-Cycloaddukte – 3-Phenoxy- und 4-Phenoxy-5,5-bis(trifluormethyl)-1-pyrroline (**3**, **4**). Bei Butylvinyläthern als Abfangreagenzien entstehen nur noch die 4-Butoxy-5,5-bis(trifluormethyl)-1-pyrroline **4**, daneben können 6-Butoxy-4,4-bis(trifluormethyl)-5,6-dihydro-4H-1,3-oxazine **6** isoliert werden; dies entspricht einer Konkurrenz von [3 + 2]- und [4 + 1]-Cycloreversion beim Zerfall von **1**. In Anwesenheit von 1-Diäthylamino-1-propin erfährt **1** – von R = *tert*-Butyl abgesehen – schließlich nur noch die [4 + 1]-Cycloeliminiierung von Trimethylphosphit, die dabei freigesetzten Acylimine **5** nehmen das Inamin unter Bildung von 6-Diäthylamino-5-methyl-4,4-bis(trifluormethyl)-4H-1,3-oxazinen **7** auf.

### On the Thermolysis of 3,3-Bis(trifluoromethyl)- $\Delta^4$ -1,4,2 $\lambda^5$ -oxazaphospholines in the Presence of Enol Ethers and 1-Diethylamino-1-propyne<sup>1)</sup>

2,2,2-Trimethoxy-3,3-bis(trifluoromethyl)- $\Delta^4$ -1,4,2 $\lambda^5$ -oxazaphospholines **1** on thermolysis in the presence of phenyl vinyl ether yield 3-phenoxy- and 4-phenoxy-5,5-bis(trifluoromethyl)-1-pyrrolines (**3**, **4**) via a nitrile ylide intermediate. With butyl vinyl ethers as trapping reagents only 4-butoxy-5,5-bis(trifluoromethyl)-1-pyrrolines **4** were formed, 6-butoxy-4,4-bis(trifluoromethyl)-5,6-dihydro-4H-1,3-oxazines **6** can be isolated as by-products; this corresponds to the competition of a [3 + 2]- and [4 + 1]-cycloreversion during the fragmentation of **1**. In the presence of 1-diethylamino-1-propyne **1** undergoes – except in the case of R = *tert*-butyl – only the [4 + 1]-cycloelimination of trimethyl phosphite, the acylimines **5** thus formed add to the ynamine to yield 6-diethylamino-5-methyl-4,4-bis(trifluoromethyl)-4H-1,3-oxazines **7**.

Nitril-ylide<sup>2-5)</sup> reagieren bevorzugt mit elektronenarmen Mehrfachbindungssystemen unter Bildung von Fünfringheterocyclen nach dem Schema der [3 + 2]-Cycloaddition<sup>6)</sup>. Als Beispiele für die Reaktion mit elektronenreichen Dipolarophilen sind lediglich die

<sup>1)</sup> Reaktionen mit  $\Delta^4$ -1,4,2 $\lambda^5$ -Oxazaphospholinen, XI; X. Mitteil.: K. Burger, E. Burgis und P. Holl, *Synthesis* 1974, 816.

<sup>2)</sup> R. Huisgen, H. Stangl, H. J. Sturm und H. Wagenhofer, *Angew. Chem.* 74, 31 (1962); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1, 50 (1962).

<sup>3)</sup> R. Huisgen, H. Stangl, H. J. Sturm, R. Raab und K. Bunge, *Chem. Ber.* 105, 1258 (1972).

<sup>4)</sup> W. Sieber, P. Gilgen, S. Chaloupka, H.-J. Hansen und H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* 56, 1679 (1973), und dort zitierte Lit.

<sup>5)</sup> K. Burger, J. Albanbauer und F. Manz, *Chem. Ber.* 107, 1823 (1974), und dort zitierte Lit.

<sup>6)</sup> R. Huisgen, *Angew. Chem.* 75, 604 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 2, 565 (1963).

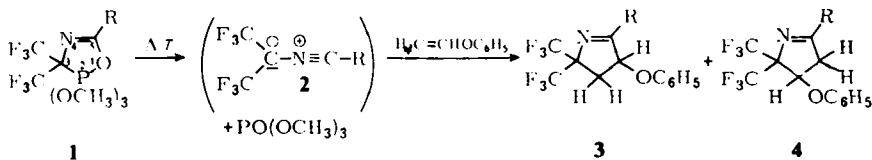
Cycloaddition an Styrol<sup>7)</sup> und an die winkelgespannte Doppelbindung des Norbornens<sup>3,8)</sup> beschrieben. Die Abfangreaktion des Benzonitril-(4-nitrobenzylids) mit Enoläthern gelang dagegen nicht<sup>9)</sup>.

Die publizierten [3 + 2]-Cycloadditionen entsprechen, unter dem Blickwinkel des Modells der Grenzorbitale nach Fukui<sup>10)</sup>, einer energetisch bevorzugten Wechselwirkung  $\text{HOMO}_{\text{Nitril-ylid}}/\text{LUMO}_{\text{Dipolarophil}}$ <sup>11-14)</sup>. Die Einführung von elektronenabziehenden Substituenten in die 1,3-dipolare Spezies läßt eine Absenkung der Orbitalenergien voraussehen. Im Falle der Abfangreaktion derart substituierter Nitril-ylide mit elektronenreichen Mehrfachbindungssystemen sollte nun die, in den bisher bekannten [3 + 2]-Cycloadditionen vernachlässigbare, Wechselwirkung  $\text{LUMO}_{\text{Nitril-ylid}}/\text{HOMO}_{\text{Dipolarophil}}$  ins Spiel kommen.

Die durch Thermolyse aus 2,2,2-Trimethoxy-3,3-bis(trifluormethyl)- $\Delta^4$ -1,4,2 $\lambda^5$ -oxazaphospholinen **1**<sup>15)</sup> zugänglichen bis(trifluormethyl)-substituierten Nitril-ylide **2** erfüllen diese Vorhersage. Sie reagieren sowohl mit elektronenarmen<sup>16-18)</sup> als auch mit elektronenreichen<sup>19)</sup> Dipolarophilen unter [3 + 2]-Cycloaddition.

### Abfangreaktionen mit Phenylvinyläther

Die Thermolyse von  $\Delta^4$ -1,4,2 $\lambda^5$ -Oxazaphospholinen **1** in wasserfreiem Xylol in Gegenwart äquimolarer Mengen Phenylvinyläther liefert unter Cycloeliminierung von Phosphorsäure-trimethylester zwei 1:1-Addukte. Die isomeren Verbindungen **3** und **4** sind durch Säulenchromatographie trennbar. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren gestatten die strukturelle



Zuordnung. Der Ersatz des Restes R = *tert*-Butyl (**3a**, **4a**) durch R = Phenyl (**3b**, **4b**) sollte die chemische Verschiebung der Protonen an C-3 jeweils stärker beeinflussen als die der am weiter entfernten C-4. Die gefundenen Verschiebungs-Differenzen von  $\approx 0.40$  ppm für die Protonen an C-3 bzw.  $\approx 0.15$  ppm für die Protonen in Position C-4 liegen in einer

<sup>7)</sup> R. Huisgen, R. Sustmann und K. Bunge, Chem. Ber. **105**, 1324 (1972).

<sup>8)</sup> A. Padwa, D. Dean und J. Smolanoff, Tetrahedron Lett. **1972**, 4087.

<sup>9)</sup> R. Huisgen, persönliche Mitteil. – Wir danken Herrn Professor Huisgen für Diskussionen.

<sup>10)</sup> K. Fukui, Fortschr. Chem. Forsch. **15**, 1 (1970).

<sup>11)</sup> HOMO = highest occupied molecular orbital, LUMO = lowest unoccupied molecular orbital.

<sup>12)</sup> K. Bast, M. Christl, R. Huisgen und W. Mack, Chem. Ber. **106**, 3312 (1973), besonders S. 3323.

<sup>13)</sup> R. Sustmann und H. Trill, Angew. Chem. **84**, 887 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 838 (1972); R. Sustmann, Tetrahedron Lett. **1971**, 2717.

<sup>14)</sup> K. N. Houk, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 8953 (1972); K. N. Houk, J. Sims, R. E. Duke, R. W. Strozier und J. K. George, ebenda **95**, 7287 (1973); K. N. Houk, J. Sims, C. R. Watts und L. J. Lukus, ebenda **95**, 7301 (1973).

<sup>15)</sup> K. Burger, J. Fehn und E. Moll, Chem. Ber. **104**, 1826 (1971).

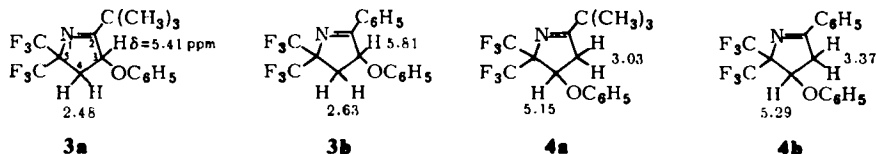
<sup>16)</sup> K. Burger und J. Fehn, Chem. Ber. **105**, 3814 (1972).

<sup>17)</sup> K. Burger und K. Einhellig, Chem. Ber. **106**, 3421 (1973).

<sup>18)</sup> K. Burger, K. Neumayr und W.-D. Roth, unveröffentl. Ergebnisse.

<sup>19)</sup> K. Burger, K. Einhellig, W.-D. Roth und L. Hatzelmann, Tetrahedron Lett. **1974**, 2701.

Größenordnung, die eine Unterscheidung zwischen den Strukturen **3** und **4** erlaubt<sup>\*)</sup>. Sie entsprechen in ihren Beträgen denen, die bei den beiden isomeren 1-Pyrrolinen beobachtet werden können, welche durch die Abfangreaktion von **2** mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureestern erhalten werden<sup>16,18)</sup>. Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Verbindungen **3** und **4** sind in Tab. 1 zusammengefaßt.



Die IR-Absorptionen der C=N-Doppelbindungen liegen für die Verbindungen **3** im Bereich von 1645–1625, für **4** bei 1620–1610  $\text{cm}^{-1}$ . Die anhand der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren getroffene Unterscheidung zwischen den Verbindungen **3** und **4** wird durch die <sup>19</sup>F-NMR-Spektren (Tab. 2) bestätigt; der Einfluß des chiralen Zentrums auf die beiden 5-Trifluormethylgruppen wird mit zunehmender Entfernung kleiner.

Tab. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Daten<sup>\*)</sup> der Verbindungen **3** und **4**,  $\delta$  (ppm) bzw.  $J$  (Hz)

Nr.	R	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub>	CH
<b>3a</b>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 1.32 (s) 9H	6.75–7.49 (m) 5H	1.90–3.05 (m)	5.41 (dd)
<b>b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	6.79–7.56 (m) 8H 7.87–8.19 (m) 2H	2.09–3.18 (m)	5.81 (dd)
<b>c</b>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> 2.40 (s) 3H	6.82–7.54 (m) 7H 7.80–8.05 (m) 2H	2.12–3.22 (m)	5.81 (dd)
<b>d</b>	<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	6.80–7.54 (m) 7H 7.84–8.07 (m) 2H	2.10–3.25 (m)	5.79 (dd)
<b>4a</b>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 1.19 (s) 9H	6.75–7.46 (m) 5H	2.57–3.49 (m)	5.15 (dd)
<b>b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	6.77–7.52 (m) 8H 7.73–7.99 (m) 2H	2.92–3.83 (m)	5.29 (dd)
<b>c</b>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> 2.40 (s) 3H	6.80–7.36 (m) 7H 7.67–7.95 (m) 2H	2.92–3.90 (m)	5.31 (dd)
<b>d</b>	<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	6.80–7.54 (m) 7H 7.67–7.94 (m) 2H	2.88–3.84 (m)	5.34 (dd)

<sup>\*)</sup> Varian-Gerät A 60, in CCl<sub>4</sub>, TMS als innerer Standard.

<sup>\*)</sup> Die angegebenen  $\delta$ -Werte entsprechen jeweils den Zentren der Multipletts des AB- bzw. des X-Teils der ABX-Systeme.

Tab. 2.  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten <sup>a)</sup> der Verbindungen 3 und 4,  $\delta$ (ppm) bzw.  $J$ (Hz)

	R	3	4
a	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	-3.70 (s) 6F	-4.38 (q, 9.0) 3F -9.53 (q, 9.0) 3F
b	$\text{C}_6\text{H}_5$	-4.09 (s) 6F	-4.88 (q, 9.0) 3F -10.08 (q, 9.0) 3F
c	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	-4.31 (s) 6F	-5.26 (q, 9.5) 3F -10.85 (q, 9.5) 3F
d	$p\text{-ClC}_6\text{H}_4$	-4.34 (s) 6F	-5.21 (q, 9.3) 3F -10.86 (q, 9.3) 3F

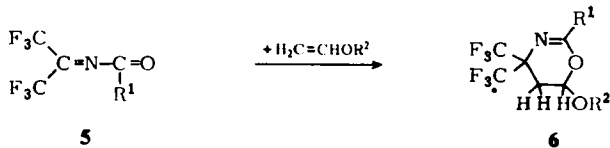
<sup>a)</sup> Jeol-Gerät C 60 HL, in  $\text{CCl}_4$ , TFE als äußerer Standard.

Bei der [3 + 2]-Cycloaddition des Phenylvinyläthers an Nitril-ylide vom Typ 2 dominiert das 4-Substitutionsprodukt 4 (Tab. 3), während bei der Abfangreaktion der gleichen 1,3-dipolaren Spezies mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäurederivaten die 3-Substitutionsprodukte in größeren Ausbeuten anfallen <sup>16, 18)</sup>. Die Umkehrung der Isomerenverhältnisse entspricht der von Huisgen beobachteten Umkehrung der Orientierung bei der Anlagerung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureestern <sup>20)</sup> und Vinyläthern <sup>21)</sup> an Phenylazid. Vor kurzem angestellte CNDO/2-Rechnungen liefern für diese Orientierungsphänomene eine plausible Erklärung <sup>14, 22)</sup>.

Tab. 3.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopisch ermittelte Isomerenverhältnisse 3 : 4

	R	3	:	4		R	3	:	4
a	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	12		88	c	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	22		78
b	$\text{C}_6\text{H}_5$	27		73	d	$p\text{-ClC}_6\text{H}_4$	31		69

Zur Absicherung, daß bei der Thermolyse von 1 in Gegenwart des Phenylvinyläthers die Bildung von 5,6-Dihydro-4H-1,3-oxazinen **6** <sup>23, 24)</sup> aus den durch eventuelle [4 + 1]-



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>		R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
<b>6a</b>	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}_6\text{H}_5$	<b>6g</b>	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$
<b>b</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	<b>h</b>	$p\text{-ClC}_6\text{H}_4$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$
<b>c</b>	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{C}_6\text{H}_5$	<b>i</b>	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$i\text{-C}_4\text{H}_9$
<b>d</b>	$p\text{-ClC}_6\text{H}_4$	$\text{C}_6\text{H}_5$	<b>j</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	$i\text{-C}_4\text{H}_9$
<b>e</b>	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	<b>k</b>	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	$i\text{-C}_4\text{H}_9$
<b>f</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	<b>l</b>	$p\text{-ClC}_6\text{H}_4$	$i\text{-C}_4\text{H}_9$

<sup>20)</sup> R. Huisgen, G. Szeimies und L. Möbius, Chem. Ber. **99**, 475 (1966).

<sup>21)</sup> R. Huisgen und G. Szeimies, Chem. Ber. **98**, 1153 (1965).

<sup>22)</sup> J. Bastide, N. E. Ghandour und O. Henri-Rousseau, Tetrahedron Lett. **1972**, 4225.

<sup>23)</sup> Yu. V. Zeifman, N. P. Gambaryan, L. A. Simonyan, R. B. Minasyan und I. L. Knunyants, Zh. Obshch. Khim. **1967**, 2476 [C. A. **69**, 2919 (1968)].

<sup>24)</sup> R. R. Schmidt, Synthesis **1972**, 333, und dort zitierte Lit.

Cycloreversion aus **1** hervorgegangenen Acyliminen **5** unterblieben ist, wurden die Verbindungen **6** auf direktem Wege aus **5** und Phenylvinyläther synthetisiert.

Die  $^1\text{H-NMR}$ - und die  $^{19}\text{F-NMR}$ -Daten der Verbindungen **3** und **4** einerseits und der von **6** andererseits erwiesen sich als unterschiedlich genug, um die Verbindungen mit einer Genauigkeit  $> \pm 5\%$  nebeneinander nachweisen zu können.

Tab. 4.  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten <sup>a)</sup> der Verbindungen **6a-d**,  $\delta$ (ppm) bzw.  $J$ (Hz)

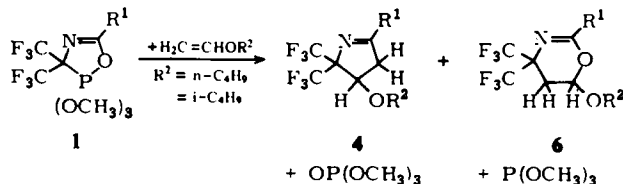
Nr.	R	$\text{OC}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_2$ (m)	CH (dd)	$\text{CF}_3$ (q, 10.5) 3F
<b>6a</b>	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 1.20 (s) 9 H	6.89 – 7.54 (m) 5 H	1.95 – 2.85	5.73	-1.60 -4.65
<b>b</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$ 6.80 – 7.55 (m) 8 H 7.85 – 8.20 (m) 2 H		2.06 – 2.94	5.92	-2.16 -5.19
<b>c</b>	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ 2.28 (s) 3 H 6.89 – 7.53 (m) 7 H 7.80 – 8.10 (m) 2 H		2.08 – 2.90	5.92	-1.95 -4.77
<b>d</b>	$p\text{-ClC}_6\text{H}_4$ 6.92 – 7.54 (m) 7 H 7.83 – 8.10 (m) 2 H		2.12 – 2.97	5.95	-2.06 -5.02

<sup>a)</sup> In  $\text{CCl}_4$ , TMS als innerer bzw. TFE als äußerer Standard.

Die Orientierung des Enoläthers bezüglich des Heterodiens in den Verbindungen **6** kann  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch anhand der Tieffeldverschiebung des Methinprotons, die ihre Ursache in den benachbarten Sauerstoffatomen hat, sowie massenspektrometrisch aus dem Auftreten der Fragmente  $m/e = [\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5\text{O}]^+$ ,  $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5\text{O} - \text{C}_2\text{H}_2\text{O}]^+$ ,  $[\text{R}^1\text{C}\equiv\text{N}]^+$  und  $[\text{R}^1\text{CO}]^+$  abgeleitet werden. Sie entspricht der, die auch für die Addition von Enaminen und Äthoxyacetylen an **5** gefunden wurde <sup>25)</sup>.

### Abfangreaktionen mit Butylvinyläthern

Die thermische Zersetzung von **1** in Anwesenheit eines Überschusses an Butyl- oder Isobutyl-vinyläther als Abfangreagenzien gibt ebenfalls zwei Produkte; eine Ausnahme wurde lediglich für  $\text{R} = \text{tert-Butyl}$  registriert. Hier entsteht jeweils nur eine Verbindung (**4e** bzw. **i**) (NMR-Genauigkeit). Die beiden entstandenen Cycloaddukte zeigen jedoch



eine um 16 Masseneinheiten unterschiedliche Molekülmasse. Für die Verbindungen **6** der Molekülmasse  $\text{M}_{[3+2]\text{-Cycloaddukt}} + 16$  konnte durch unabhängige Synthese die

<sup>25)</sup> N. P. Gambaryan und Yu. V. Zeifman, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1969, 2059 [C. A. 72, 12661 (1970)].

5,6-Dihydro-4*H*-1,3-oxazin-Struktur gesichert werden. Die Konstitution des [3 + 2]-Cycloadduktes leiteten wir durch Spektrenvergleich mit den Verbindungen 3*a*–*d* und 4*a*–*d* als 4-Butoxy-1-pyrroline 4*e*–*l* ab.

Tab. 5. <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopisch ermittelte Produktverhältnisse 4 : 6

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	4	:	6
e	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	100		–
f	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	76		24
g	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	90		10
h	<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	66		34
i	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	100		–
j	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	75		25
k	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	83		17
l	<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	73		27

Tab. 6. <sup>1</sup>H-NMR-Daten\*) der Verbindungen 4*e*–*l* und 6*e*–*l*, δ(ppm) bzw. *J*(Hz)

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	CH <sub>2</sub>	CH (dd)
4 <i>e</i>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 1.19 (s) 9H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> 0.70–1.70 (m) 7H 3.48–3.66 (m) 2H	2.70–3.05 (m)	4.38
f	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 7.15–7.56 (m) 3H 7.70–8.05 (m) 2H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> 0.70–1.80 (m) 7H 2.82–3.82 (m) 4H		4.55
g	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> 2.32 (s) 3H 6.93–7.30 (m) 2H 7.60–7.90 (m) 2H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> 0.65–1.70 (m) 7H 2.80–3.72 (m) 4H		4.52
h	<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> 7.13–7.50 (m) 2H 7.67–7.95 (m) 2H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> 0.70–1.72 (m) 7H 2.82–3.75 (m) 4H		4.58
i	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 1.18 (m) 9H	<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> 0.91 (d, 6.5) 6H 1.50–2.30 (m) 1H 3.28 (m) 2H	2.46–3.30 (m)	4.41
j	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 7.15–7.55 (m) 3H 7.74–8.05 (m) 2H	<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> 0.92 (d, 6.5) 6H 1.83 (m) 1H 2.84–3.73 (m) 4H		4.54
k	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> 2.34 (s) 3H 7.00–7.31 (m) 2H 7.64–7.90 (m) 2H	<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> 0.92 (d, 6.5) 6H 1.86 (m) 1H 2.82–3.75 (m) 4H		4.54
l	<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> 7.20–7.45 (m) 2H 7.68–7.97 (m) 2H	<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> 0.92 (d, 6.5) 6H 1.87 (m) 1H 2.80–3.76 (m) 4H		4.58

Tab. 6 (Fortsetzung)

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	CH <sub>2</sub>	CH (dd)
6e	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 1.20 (s) 9H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0.74–2.64 (m) 9H 3.37–4.20 (m) 2H	5.14
f	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 7.12–7.61 (m) 3H 7.95–8.21 (m) 2H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0.75–2.75 (m) 9H 3.45–4.32 (m) 2H	5.33
g	p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> 2.38 (s) 3H 7.03–7.32 (m) 2H 7.80–8.08 (m) 2H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0.82–2.74 (m) 9H 3.46–4.32 (m) 2H	5.30
h	p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> 7.20–7.50 (m) 2H 7.95–8.15 (m) 2H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0.76–2.77 (m) 9H 3.48–4.30 (m) 2H	5.36
i	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 1.19 (s) 9H	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0.96 (d, 6.2) 6H 1.58–2.64 (m) 3H 3.20–3.92 (m) 2H	5.12
j	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 7.28–7.67 (m) 3H 7.94–8.21 (m) 2H	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1.03 (d, 6.3) 6H 1.65–2.80 (m) 3H 3.30–4.08 (m) 2H	5.34
k	p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> 2.38 (s) 3H 7.05–7.30 (m) 2H 7.82–8.08 (m) 2H	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1.01 (d, 6.4) 6H 1.62–2.74 (m) 3H 3.28–4.04 (m) 2H	5.30
l	p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> 7.25–7.52 (m) 2H 7.88–8.13 (m) 2H	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1.00 (d, 6.5) 6H 1.60–2.78 (m) 3H 3.30–4.03 (m) 2H	5.34

<sup>a</sup>) In CCl<sub>4</sub>, TMS als innerer Standard.

Diese Ergebnisse sind durch die Annahme des Ablaufs zweier mechanistisch verschiedener Zerfallsreaktionen der  $\Delta^4$ -1,4,2 $\lambda^5$ -Oxazaphospholine **1**, einer [3 + 2]-Cycloreversion einerseits und einer [4 + 1]-Cycloreversion andererseits, erklärbar. Als auslösendes Moment kommt hierfür nur die elektronenreichere Doppelbindung beim Übergang vom Phenylvinyl- zum Butylvinyläther in Frage. Sie nimmt sowohl Einfluß auf die Art des thermischen Zerfalls von **1** als auch auf den Ablauf der [3 + 2]-Cycloaddition selbst; sie ist nämlich nun in den Bereich der Regiospezifität gedrängt (NMR-Genauigkeit).

Die Einfachheit der <sup>19</sup>F-NMR-Spektren sowie die großen Unterschiede der chemischen Verschiebung der Signale für die Trifluormethylgruppen in den einzelnen Verbindungen eignen sich hierbei besonders gut sowohl zur Erkennung der Isomeren als auch von eventuell noch vorhandenen Nebenprodukten (s. Tab. 7).

### Thermolyse von **1** in Gegenwart von 1-Diäthylamino-1-propin

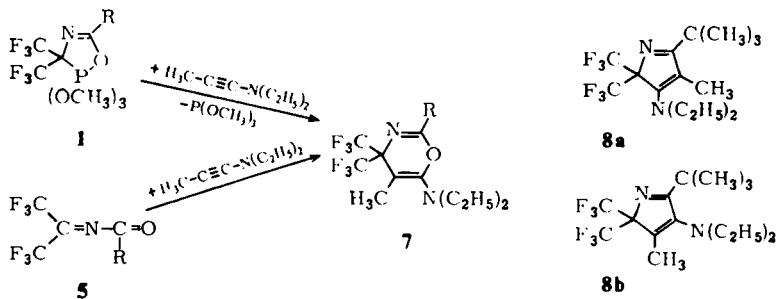
Die Thermolyse von **1** in wasserfreiem Xylol liefert bei Anwesenheit von 1-Diäthylamino-1-propin bei 130–140°C (Bad) im Falle R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X(-p) (X = H, CH<sub>3</sub>, Cl) nur noch ein Produkt **7**, das in guten Ausbeuten auch direkt aus **5** und 1-Diäthylamino-

Tab. 7.  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten <sup>a)</sup> der Verbindungen **4** und **6**,  $\delta$  (ppm) bzw.  $J$  (Hz)

	$\text{R}^1$	<b>4</b> (q) 3F	<b>6</b> (q, 10.5) 3F
<b>e</b>	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	-4.66 (9.5) -9.54 (9.5)	-0.92 -3.84
<b>f</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	-5.28 (9.3) -10.22 (9.3)	-1.70 -4.56
<b>g</b>	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	-4.84 (9.0) -9.75 (9.0)	-1.92 -4.83
<b>h</b>	$p\text{-ClC}_6\text{H}_4$	-4.94 (9.3) -9.85 (9.3)	-1.80 -4.70
<b>i</b>	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	-4.42 (9.5) -9.52 (9.5)	-1.10 -4.00
<b>j</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	-5.05 (9.3) -10.00 (9.3)	-2.08 -5.00
<b>k</b>	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	-4.93 (9.3) -9.96 (9.3)	-2.04 -4.91
<b>l</b>	$p\text{-ClC}_6\text{H}_4$	-4.87 (9.3) -9.95 (9.3)	-2.12 -5.07

<sup>a)</sup> In  $\text{CCl}_4$ , TFE als äußerer Standard.

1-propin zugänglich ist. Für  $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$  entstehen daneben in untergeordneter Menge zwei dünnschichtchromatographisch trennbare [3 + 2]-Cycloaddukte, wahrscheinlich die Isomeren **8a, b**.



Die IR-Spektren der Verbindungen **7** zeigen Absorptionen bei 1700–1715 ( $\nu\text{C}=\text{C}$ ) und 1654–1668  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C}=\text{N}$ )<sup>23</sup>. Die Orientierung der Cycloaddition des Inamins an das Heterodien **5** beweist die long range-Kopplung  $^5J_{\text{HF}} = 1.1$  Hz; die Sechsringstruktur wird durch das intensive Auftreten der Fragmente  $m/e = 100$  [ $\text{O}=\text{C}=\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ]<sup>+</sup>, [ $\text{RCN}$ ]<sup>+</sup> und [ $\text{RCO}$ ]<sup>+</sup> gesichert.

Tab. 8 zeigt die  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten der Verbindungen **7**.

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, daß elektronenreiche Mehrfachbindungssysteme als Dipolarophile für die Abfangreaktion von Nitril-yliden, sofern letztere elektronenabziehende Substituenten tragen, durchaus geeignet sind. Allerdings können stark elektronenreiche Mehrfachbindungssysteme Einfluß auf das thermische Cycloreversionsverhalten im Falle der 3,3-Bis(trifluormethyl)- $\Delta^4$ -1,4,2 $\lambda^5$ -oxazaphospholine **1** nehmen, die dann als Quelle für Nitril-ylide nur noch bedingt geeignet sind. Wir halten



Tab. 8.  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten <sup>a)</sup> der Verbindungen 7,  $\delta$ (ppm) bzw.  $J$ (Hz)

7	R	$\text{CH}_3$ (h, 1.1) 3H	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CF}_3$ (q, 1.1) 6F
a	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 1.21 (s) 9H	1.88	1.03 (t, 7.2) 6H 2.87 (q, 7.2) 4H	-4.85
b	$\text{C}_6\text{H}_5$ 7.25-7.56 (m) 3H 7.91-8.19 (m) 2H	1.98	1.08 (t, 7.2) 6H 2.97 (q, 7.2) 4H	-5.38
c	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ 2.37 (s) 3H 7.02-7.33 (m) 2H 7.80-8.05 (m) 2H	1.96	1.08 (t, 7.2) 6H 2.91 (q, 7.2) 4H	-5.78
d	$p\text{-ClC}_6\text{H}_4$ 7.26-7.52 (m) 2H 7.85-8.13 (m) 2H	1.95	1.10 (t, 7.2) 6H 2.97 (q, 7.2) 4H	-5.47

<sup>a)</sup> In  $\text{CCl}_4$ , TMS als innerer bzw. TFE als äußerer Standard.

eine intermediär auftretende Hexakoordination des Phosphors<sup>26)</sup> in 1 durch das Abfangreagens als eine mögliche Ursache für das gewandelte Cycloreversionsverhalten.

Den Herren Professoren Dr. G. Kresze und I. Ugi danken wir für die großzügige Förderung dieser Arbeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Stiftung Volkswagenwerk für finanzielle Unterstützung und Herrn A. Richter für die sorgfältige Durchführung der Elementaranalysen.

## Experimenteller Teil

Die Schmp. sind nicht korrigiert. — IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gerät Infracord. — Massenspektren: MS 9 von AEI, Elektronenenergie 70 eV.

Thermolyse von 2,2,2-Trimethoxy-3,3-bis(trifluormethyl)- $\Delta^4$ -1,4,2 $\lambda^5$ -oxazaphospholinen 1 in Gegenwart von Phenylvinyläther: Die Lösung von 1 in wasserfreiem Xylol wird unter intensivem Rühren zu der äquimolaren Menge des ebenfalls in Xylol gelösten Phenylvinyläthers bei 130 bis 140°C (Bad) getropft. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Rohprodukt zur Entfernung des bei der Reaktion entstandenen Phosphorsäure-trimethylesters chromatographiert (Aluminiumoxid basisch, Aktivitätsstufe III, Laufmittel  $\text{CCl}_4$ ). Das Isomerenmischung 3, 4 wird an Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe II) mit  $\text{CCl}_4$  chromatographiert. Zuerst wird 3, dann 4 eluiert.

2-tert-Butyl-3- bzw. -4-phenoxy-5,5-bis(trifluormethyl)-1-pyrrolin (3a bzw. 4a): Aus 29.8 g (80 mmol) 1 (R = tert-Butyl) und 9.60 g (80 mmol) Phenylvinyläther. Ausb. 1.17 g (4.2%) 3a vom Sdp. 66-67°C/0.4 Torr. — IR (Film): 1638  $\text{cm}^{-1}$ . — Daneben entstehen 15.3 g (54%) 4a vom Schmp. 73°C (Hexan). — IR (KBr): 1620  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{F}_6\text{NO}$  (353.3) Ber. C 54.39 H 4.85 N 3.96  
3a: Gef. C 54.20 H 4.66 N 4.15  
4a: Gef. C 54.28 H 4.88 N 3.87

3- bzw. 4-Phenoxy-2-phenyl-5,5-bis(trifluormethyl)-1-pyrrolin (3b bzw. 4b): Aus 31.4 g (80 mmol) 1 (R = Phenyl) und 9.60 g (80 mmol) Phenylvinyläther. Ausb. 1.85 g (6.2%) 3b vom Sdp. 114°C/

<sup>26)</sup> F. Ramirez, V. A. V. Prasad und J. F. Marecek, J. Amer. Chem. Soc. 96, 7269 (1974).

0.4 Torr. – IR (Film):  $1625\text{ cm}^{-1}$ . – Die 2. Fraktion besteht aus 12.4 g (41 %) **4b** vom Schmp.  $76^\circ\text{C}$  (Hexan). – IR (KBr):  $1610\text{ cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{F}_6\text{NO}$  (373.3) Ber. C 57.92 H 3.51 N 3.75  
**3b**: Gef. C 57.76 H 3.80 N 3.78  
**4b**: Gef. C 57.74 H 3.48 N 3.63

3- bzw. 4-Phenoxy-2-(*p*-tolyl)-5,5-bis(trifluormethyl)-1-pyrrolin (**3c** bzw. **4c**): Ansatz: 4.07 g (10 mmol) **1** (R = *p*-Tolyl) und 1.20 g (10 mmol) Phenylvinyläther. Ausb. 0.08 g (2 %) **3c** als Öl. – IR (Film):  $1640\text{ cm}^{-1}$ . – Die 2. Fraktion besteht aus 2.00 g (51 %) **4c** vom Schmp.  $86^\circ\text{C}$  (Hexan). – IR (KBr):  $1610\text{ cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{F}_6\text{NO}$  (387.3) Ber. C 58.92 H 3.90 N 3.62  
**3c**: Gef. C 58.61 H 3.72 N 3.76  
**4c**: Gef. C 58.57 H 3.90 N 3.53

2-(4-Chlorphenyl)-3- bzw. -4-phenoxy-5,5-bis(trifluormethyl)-1-pyrrolin (**3d** bzw. **4d**): 4.30 g (10 mmol) **1** (R = *p*-Chlorphenyl) und 1.20 g (10 mmol) Phenylvinyläther liefern 2.53 g (61 %) des Isomerengemisches **3d/4d** vom Sdp.  $148\text{--}150^\circ\text{C}/0.1\text{ Torr}$ . – IR (Film):  $1645, 1620\text{ cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{ClF}_6\text{NO}$  (407.7) Ber. C 53.02 H 2.97 N 3.44 Gef. C 52.73 H 2.76 N 3.43

4,4-Bis(trifluormethyl)-5,6-dihydro-4H-1,3-oxazine **6** (Tab. 9): Äquimolare Mengen *N*-(Hexafluorisopropyliden)säureamid **5** und Enoläther werden in wasserfreiem Benzol 24 h bei Rückflußtemp. gehalten. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels werden die Verbindungen **6** durch fraktionierte Destillation bzw. Kristallisation gereinigt.

Thermolyse von 2,2,2-Trimethoxy-3,3-bis(trifluormethyl)- $\Delta^4$ -1,4,2 $\lambda^5$ -oxazaphospholinen **1** in Gegenwart von Butylvinyläthern: Die Lösung von **1** in wasserfreiem Benzol wird unter intensivem Rühren zu der doppelten Menge Butylvinyläther, ebenfalls in Benzol gelöst, bei  $100\text{--}120^\circ\text{C}$  (Bad) getropft; danach wird das Reaktionsgemisch 24 h bei dieser Temperatur belassen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Rohprodukt zur Entfernung des entstandenen Phosphorsäure-trimethylesters chromatographiert (Aluminiumoxid basisch, Aktivitätsstufe III, Laufmittel  $\text{CCl}_4$ ). In den Fällen, in denen Gemische von **4** und **6** entstehen, erfolgt die Trennung der Verbindungen durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid basisch (Aktivitätsstufe II). Mit Tetrachlorkohlenstoff wird zuerst **6**, danach **4** eluiert.

4-Butoxy-2-*tert*-butyl-5,5-bis(trifluormethyl)-1-pyrrolin (**4e**): Aus 3.70 g (10 mmol) **1** (R = *tert*-Butyl) und 2.00 g (20 mmol) *n*-Butylvinyläther. Ausb. 2.38 g (73 %),  $53^\circ\text{C}/0.1\text{ Torr}$ . – IR (Film):  $1630\text{ cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{F}_6\text{NO}$  (333.3) Ber. C 50.45 H 6.35 N 4.20 Gef. C 50.29 H 6.21 N 4.27

4-Butoxy-2-phenyl-5,5-bis(trifluormethyl)-1-pyrrolin (**4f**)/6-Butoxy-2-phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-5,6-dihydro-4H-1,3-oxazin (**6f**): Aus 19.50 g (50 mmol) **1** (R = Phenyl) und 8.00 g (80 mmol) *n*-Butylvinyläther erhält man neben 1.32 g (7.3 %) **6f** (Tab. 9) 6.45 g (36 %) **4f** vom Sdp.  $107^\circ\text{C}/0.1\text{ Torr}$ . – IR (Film):  $1613\text{ cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{F}_6\text{NO}$  (353.3) Ber. C 54.39 H 4.85 N 3.96 Gef. C 54.40 H 4.48 N 3.52

4-Butoxy-2-(*p*-tolyl)-5,5-bis(trifluormethyl)-1-pyrrolin (**4g**)/6-Butoxy-2-(*p*-tolyl)-4,4-bis(trifluormethyl)-5,6-dihydro-4H-1,3-oxazin (**6g**): Aus 4.10 g (10 mmol) **1** (R = *p*-Tolyl) und 2.00 g (20 mmol) *n*-Butylvinyläther erhält man 2.60 g (71 %) Gemisch **4g/6g** im Verhältnis 90:10. – IR (Film):  $1645, 1612\text{ cm}^{-1}$ .

4-Butoxy-2-(4-chlorphenyl)-5,5-bis(trifluormethyl)-1-pyrrolin (**4h**)/6-Butoxy-2-(4-chlorphenyl)-4,4-bis(trifluormethyl)-5,6-dihydro-4H-1,3-oxazin (**6h**): Aus 4.30 g (10 mmol) **1** (R = *p*-Chlor-

Tab. 9. Ausbeuten, Schmelz- bzw. Siedepunkte, IR- und elementaranalytische Daten der Verbindungen 6

	-4,4-bis(trifluormethyl)- 5,6-dihydro-4H-1,3-oxazin	% Ausb. Methode		Sdp./Torr Schmp.	IR <sup>a)</sup> (cm <sup>-1</sup> )	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse		
		A	B <sup>***</sup>				C	H	N
<b>6a</b>	2- <i>tert</i> -Butyl- 6-phenoxy-	-	85	49°C	1672 <sup>a)</sup>	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> F <sub>6</sub> NO <sub>2</sub> (369.3)	Ber. 52.04 Gef. 52.26	4.64 5.00	3.79 3.62
<b>6b</b>	6-Phenoxy-2-phenyl-	-	82	122–124°C/0.05 58°C	1651 <sup>a)</sup>	C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> F <sub>6</sub> NO <sub>2</sub> (389.3)	Ber. 55.54 Gef. 55.34	3.37 3.34	3.60 3.36
<b>6c</b>	6-Phenoxy-2-( <i>p</i> -tolyl)-	-	88	137–138°C/0.1	1651 <sup>b)</sup>	C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> F <sub>6</sub> NO <sub>2</sub> (403.3)	Ber. 56.58 Gef. 56.45	3.75 3.65	3.47 3.19
<b>6d</b>	2-(4-Chlorphenyl)- 6-phenoxy-	-	92	146–147°C/0.1	1656 <sup>b)</sup>	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> ClF <sub>6</sub> NO <sub>2</sub> (423.7)	Ber. 51.02 Gef. 51.09	2.85 2.81	3.31 3.18
<b>6e</b>	6-Butoxy-2- <i>tert</i> -butyl-	-	80	63°C/0.1	1662 <sup>b)</sup>	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> F <sub>6</sub> NO <sub>2</sub> (349.3)	Ber. 48.14 Gef. 47.98	6.06 6.20	4.01 4.32
<b>6f</b>	6-Butoxy-2-phenyl- <sup>23)</sup>	7.3	82	106–107°C/0.2	1652 <sup>b)</sup>	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> F <sub>6</sub> NO <sub>2</sub> (369.3)	Ber. 52.04 Gef. 51.94	4.64 4.51	3.79 3.56
<b>6g</b>	6-Butoxy-2-( <i>p</i> -tolyl)-	***)	79	109°C/0.2 38°C	1645 <sup>a)</sup>	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> F <sub>6</sub> NO <sub>2</sub> (383.3)	Ber. 53.27 Gef. 53.27	5.00 5.34	3.65 3.36
<b>6h</b>	6-Butoxy- 2-(4-chlorphenyl)-	***)	78	114°C/0.1	1649 <sup>b)</sup>	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> ClF <sub>6</sub> NO <sub>2</sub> (403.7)	Ber. 47.60 Gef. 47.59	3.99 3.98	3.47 3.60
<b>6i</b>	6-Isobutoxy- 2- <i>tert</i> -butyl-	-	82	52°C/0.1	1660 <sup>b)</sup>	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> F <sub>6</sub> NO <sub>2</sub> (349.3)	Ber. 48.14 Gef. 47.97	6.06 6.18	4.01 4.20
<b>6j</b>	6-Isobutoxy-2-phenyl-	2	82	47°C	1650 <sup>a)</sup>	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> F <sub>6</sub> NO <sub>2</sub> (369.3)	Ber. 52.04 Gef. 51.87	4.64 4.91	3.79 3.31
<b>6k</b>	6-Isobutoxy-2-( <i>p</i> -tolyl)-	***)	75	55°C	1648 <sup>a)</sup>	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> F <sub>6</sub> NO <sub>2</sub> (383.3)	Ber. 53.27 Gef. 53.32	5.00 4.61	3.65 3.30
<b>6l</b>	6-Isobutoxy- 2-(4-chlorphenyl)-	***)	78	64°C	1650 <sup>a)</sup>	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> ClF <sub>6</sub> NO <sub>2</sub> (403.7)	Ber. 47.60 Gef. 47.26	3.99 4.26	3.47 3.28

\*) KBr<sup>a)</sup> bzw. Film<sup>b)</sup>.

\*\*) A: Ausb. bezogen auf 1, B: Ausb. bezogen auf 5.

\*\*\*) Nicht isoliert.

phenyl) und 2.00 g (20 mmol) *n*-Butylvinyläther erhält man 2.20 g (56%) Gemisch **4h/6h** im Verhältnis 66:34. — IR (Film): 1649, 1615  $\text{cm}^{-1}$ .

*2-tert-Butyl-4-isobutoxy-5,5-bis(trifluormethyl)-1-pyrrolin (4i)*: Ansatz: 3.70 g (10 mmol) **1** (R = *tert*-Butyl) und 2.00 g (20 mmol) Isobutylvinyläther. Ausb. 2.00 g (61%), Sdp. 47–48°C/0.3 Torr. — IR (Film): 1630  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{F}_6\text{NO}$  (333.3) Ber. C 50.45 H 6.35 N 4.20 Gef. C 50.50 H 6.33 N 3.90

*4-Isobutoxy-2-phenyl-5,5-bis(trifluormethyl)-1-pyrrolin (4j)/6-Isobutoxy-2-phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-5,6-dihydro-4H-1,3-oxazin (6j)*: 19.50 g (50 mmol) **1** (R = Phenyl) und 8.00 g (80 mmol) Isobutylvinyläther liefern neben 0.30 g (2%) **6j** (Tab. 9) 6.10 g (35%) **4j** vom Sdp. 107°C/0.1 Torr. — IR (Film): 1615  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{F}_6\text{NO}$  (353.3) Ber. C 54.39 H 4.85 N 3.96 Gef. C 54.32 H 5.09 N 4.15

*4-Isobutoxy-2-(p-tolyl)-5,5-bis(trifluormethyl)-1-pyrrolin (4k)/6-Isobutoxy-2-(p-tolyl)-4,4-bis(trifluormethyl)-5,6-dihydro-4H-1,3-oxazin (6k)*: Aus 4.10 g (10 mmol) **1** (R = *p*-Tolyl) und 2.00 g (20 mmol) Isobutylvinyläther erhält man 2.30 g (68%) eines Produktgemisches **4k/6k** im Verhältnis 83:17. — IR (Film): 1648, 1612  $\text{cm}^{-1}$ .

*4-Isobutoxy-2-(4-chlorphenyl)-5,5-bis(trifluormethyl)-1-pyrrolin (4l)/6-Isobutoxy-2-(4-chlorphenyl)-4,4-bis(trifluormethyl)-5,6-dihydro-4H-1,3-oxazin (6l)*: 4.30 g (10 mmol) **1** (R = *p*-Chlorphenyl) und 2.00 g (20 mmol) Isobutylvinyläther liefern 2.94 g (76%) Gemisch aus **4l** und **6l** im Verhältnis 73:27. — IR (Film): 1650, 1616  $\text{cm}^{-1}$ .

*Thermolyse von  $\Delta^4$ -1,4,2 $\lambda$ -5-Oxazaphospholinen in Gegenwart von 1-Diäthylamino-1-propin*: Eine Lösung von **1** in wasserfreiem Xylol wird unter Rühren zu einer äquimolaren Menge 1-Diäthylamino-1-propin, ebenfalls in Xylol gelöst, bei 130–140°C (Bad) getropft. Nach 2 h wird das Lösungsmittel und das entstandene Trimethylphosphit abdestilliert, anschließend wird das Rohprodukt säulenchromatographisch (Aluminiumoxid basisch, Aktivitätsstufe III, Elutionsmittel  $\text{CCl}_4$ ) gereinigt und schließlich i. Vak. fraktioniert. Die Daten der synthetisierten 2-substituierten 6-Diäthylamino-5-methyl-4,4-bis(trifluormethyl)-4H-1,3-oxazine **7** (a: R = *tert*-Butyl, b: R = Phenyl, c: R = *p*-Tolyl, d: R = 4-Chlorphenyl) sind in Tab. 10 zusammengefaßt.

Tab. 10. Ausbeuten, Siedepunkte, IR- und elementaranalytische Daten der Verbindungen **7**

7	% Ausb.		Sdp./Torr	IR (Film) ( $\text{cm}^{-1}$ )	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse		
	A	B <sup>a)</sup>				C	H	N
a	26	56	98°C/11	1714	$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}$ (360.3)	Ber. 49.99	6.15	7.77
				1668		Gef. 49.98	6.20	7.68
b	42	85	98–99°C/0.15	1710	$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}$ (380.3)	Ber. 53.68	4.77	7.37
				1660		Gef. 53.86	4.84	7.17
c	22	64	110°C/1.0	1701	$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}$ (394.3)	Ber. 54.82	5.11	7.10
				1654		Gef. 54.57	5.58	7.17
d	24	60	91°C/0.05	1709	$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{ClF}_6\text{N}_2\text{O}$ (414.7)	Ber. 49.23	4.13	6.75
				1658		Gef. 49.32	4.25	6.79

<sup>a)</sup> A bezogen auf **1**, B bezogen auf **5**.

*2-tert-Butyl-6-diäthylamino-5-methyl-4,4-bis(trifluormethyl)-4H-1,3-oxazin (7a)/5-tert-Butyl-3-diäthylamino-4-methyl-2,2-bis(trifluormethyl)-2H-pyrrol (8a)/5-tert-Butyl-4-diäthylamino-3-methyl-2,2-bis(trifluormethyl)-2H-pyrrol (8b)*: Im Falle der Umsetzung von **1** (R = *tert*-Butyl) entstehen neben **7a** zwei dünn-schichtchromatographisch abtrennbare Verbindungen (**8a** und **b**)

im Verhältnis 57 : 28 : 15, deren Strukturzuordnung anhand der spektroskopischen Daten bisher nicht eindeutig gelang. Produkt mit dem größeren  $R_F$ -Wert: Ausb. 11%. – Sdp. 109°C/12 Torr. – IR (Film): 1730, 1620  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.08$  ppm (t,  $J = 7.0$  Hz) 6H, 1.31 (s) 9H, 2.01 (s) 3H und 3.18 ppm (q,  $J = 7.0$  Hz) 4H. –  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = -9.20$  ppm (s). – Mol.-Masse 344 (MS).

Produkt mit dem kleineren  $R_F$ -Wert: Ausb. 8%. – Sdp. 105°C/12 Torr. – IR (Film): 1728, 1611  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.10$  ppm (t,  $J = 7.0$  Hz) 6H, 1.33 (s) 9H, 2.39 (s) 3H und 3.13 ppm (q,  $J = 7.0$  Hz) 4H. –  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = -10.25$  ppm (s). – Mol.-Masse 344 (MS).

Analyse des Produktgemisches **8a/8b**:

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{F}_6\text{N}_2$  (344.4) Ber. C 52.32 H 6.44 N 8.14 Gef. C 52.57 H 6.32 N 8.27

Weitere 6-Diäthylamino-5-methyl-4,4-bis(trifluormethyl)-4H-1,3-oxazine **7**: Äquimolare Mengen *N*-(Hexafluorisopropyliden)säureamid **5** und 1-Diäthylamino-1-propin werden in wasserfreiem Benzol 24–48 h bei Raumtemp. stehengelassen. Die Reinigung der Verbindungen **7** erfolgt durch fraktionierte Destillation i. Vak.

[59/75]